

## ПУБЛИКАЦИИ О ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ В "JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY" В 2000 – 2001 ГОДАХ

С.Н.Беляев

Представительство LECO на Урале  
620219, Екатеринбург, Красноармейская, 4, офис 804  
e-mail lecoural@etel.ru

**The use of a hollow cathode glow discharge (HCGD) as an atomic emission spectrometric element specific detector for chlorine and bromine in gas chromatography.** C.Schepers, J.A.C.Broekaert. 2000, V.15. P.61-65

Использован тлеющий разряд постоянного тока (dc) с полым катодом (HCGD) как специфичный детектор для исследования хлорированных и бромированных углеводородов. Был создан интерфейс, который позволил соединить газовый хроматограф с разборным HCGD, использующим металлы (Cu, Al, Mg) или графитовые катоды, гелий как рабочий газ (давление 0.8 кПа) и токи 30 - 60 мА при предварительно установленных напряжениях в пределах от 350 до 1000 В. Исследовано влияние размера и материала катода на сигналы для линий Cl и Br в видимой области. После оптимизации параметров плазмы для линий Cl II 479.454 нм и Br II 478.550 нм пределы обнаружения составили 3 пг для хлора и 5 пг для брома. Пределы обнаружения зависели от разбавления рабочего газа органическими соединениями галогенов. Линейные динамические диапазоны были расширены от 50 до 1500 пг для Cl и от 100 до 3500 пг для Br. Возможно обнаружение 1-бром-3-хлорпропана, 1-бром-2-хлорэтана и дихлорметана на низком пикограммовом уровне.

**Drift-corrected calibration in glow discharge optical emission spectrometry.** Michael R. Winchester, Jerome K. Miller. 2000, V.15. P.169-175

Исследованы эффекты дрейфа приборной чувствительности в оптической эмиссионной спек-

Беляев Сергей Николаевич – менеджер представительства LECO на Урале.  
Область научных интересов: масс-спектрометрия, тлеющий разряд.  
Автор 5 публикаций.

трометрии с тлеющим разрядом (GD-OES) на приборной градуировке. Найдено, что для некоторых аналитических методик дрейф может изме-

няться быстрее, чем время, необходимое для калибровки прибора. Результаты показывают, что в этих случаях проверка правильности градуировки может представлять большую проблему. Представлен новый метод коррекции дрейфа, позволяющий устранять любые связанные с ним трудности калибровки и, соответственно, связанную с этим потенциальную аналитическую ошибку. Это важно, так как методы коррекции дрейфа, которые традиционно использовались в OES в течение десятилетий, не применимы к этому специфическому типу дрейфа. Новый метод коррекции дрейфа должен увеличить полезность GD-OES для таких важных приложений, как контроль качества в промышленности.

**Zinc-based reference materials for glow discharge optical emission spectrometry: sputter factors and emission yields.** Zdenek Weiss. 2000, V.15. P.1485-1492

Описан набор новых стандартных образцов (CO) ZnAl, который предназначен для поддержания методик послойного анализа покрытий на основе цинка методом GD-OES. CO были подвергнуты двухступенчатой процедуре сертификации: сначала был определен их состав методами, отличными от GD-OES, главным образом методами мокрой химии. Затем были определены коэффициенты распыления этих CO методами GD-OES. Для этой цели была использована стан-



дартная модель матрично-независимой эмиссии, чтобы связать интенсивность отображенных элементов в GD-OES с составом CO, основываясь на первой стадии процедуры сертификации. Показано, что модель матрично-независимой эмиссии была нарушена.

**Quantitative depth analysis using microsecond pulsed glow discharge atomic emission spectrometry.** *Eric Oxley, Chenglong Yang, W.W.Harrison.* 2000. V.15. P.1241-1245.

Описано развитие атомно эмиссионной спектроскопии с микросекундным импульсным тлеющим разрядом (GD-AES). Качественный метод, основанный на скорости распыления, применялся для послойного анализа с использованием тлеющего разряда постоянного тока. Оптимизированы условия источника тлеющего разряда, включая напряжение, давление, ширину и частоту импульса, чтобы получить лучшее разрешение по глубине. Импульсное действие тлеющего разряда использует преимущество двух дополнительных параметров - ширину и частоту импульса, которые позволяют лучше контролировать количество образца, удаляемого с помощью катодного распыления. Это позволяет проанализировать тонкие слои образцов, что очень трудно сделать с помощью источника постоянного тока. С оптимизированными параметрами тонкие покрытия Cu на стали с переменной глубиной были проанализированы количественно. Количественный метод предсказал глубины смещения Cu в соответствии с номинальными глубинами.

**Determination of gold in precious alloys by glow discharge atomic emission spectrometry.** *Oreste Senofonte, Sergio Caroli.* 2000. V.15. P.869-872.

Увеличивающаяся потребность в точности определения следовых и матричных элементов в драгоценных металлах и сплавах требует развития новых и надежных методов, которые могли бы в конечном счете заменить обычный подход определения содержания металла сухим путем при высокой температуре. Были рассмотрены три типа сплавов Au: с Ag, Cu и Zn (соответственно 22, 18 и 14 карат). Образцы были в форме плоских дисков и в них определяли содержание Au методом атомно-эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (GD-AES). Везде, где возможно, использовался Ag или Cu как внутренний стандарт. Условия разряда: интенсивность пульсации тока в диапазоне 4 + 9 мА, напряжение между 600 и 700 В и давление Ar 200 Па. Полученные значения концентрации для Au хорошо согласуются с но-

минальными значениями, данными производителем для различных лотов сплавов, а также с данными, полученными определением содержания металла сухим путем при высокой температуре. В частности, по точности метод GD-AES полностью эквивалентен определению содержания металла сухим путем при высокой температуре. Воспроизводимость измерений была также удовлетворительна, хотя она должна быть улучшена для соответствия текущим требованиям. Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой кажется, в этом смысле, менее подходящим методом.

**Investigation of SiO<sub>2</sub> layers by glow discharge optical emission spectroscopy including layer thickness determination by an optical interference effect.** *Roland Dorka, Reinhard Kunze, Volker Hoffmann.* 2000. V.15. P.873-876

При анализе прозрачных слоев на отражающих пробах эффект наложения приводит к осцилляциям интенсивности некоторых линий спектра в атомно эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (GD-OES). Кроме химической информации, которая может быть получена от GD-OES послойного анализа, этот эффект обеспечивает дополнительную информацию для определения толщины слоя или показателя преломления. Определение толщины слоя были выполнены на слоях SiO<sub>2</sub>, различными методами с использованием GD-OES. В некоторых случаях расчетная толщина слоя была сравнена с данными, полученными эллипсометрией. Результаты определения толщины слоя с использованием линии Si 288 нм и Ar 416 нм, полученных на гомогенной термически окисленной кремниевой пластине, показывают существующее состояние точности и правильности данного аналитического метода.

**Determination of fifteen elements in grey cast irons using glow discharge optical emission spectrometry.** *Michael R. Winchester, Jerome K. Miller.* 2001. V.16. P.122-128.

Описан и продемонстрирован метод атомно-эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (GD-OES) для одновременного определения C, P, S, Si, Mn, Cu, Ni, Mo, Cr, Ti, Sn, V, Al, Co и As в серых чугунах. Поскольку для калибровки используются белые чугуны, чтобы достигнуть стехиометрического распыления до сбора данных как для калибровки, так и для анализа, в установившейся практике используется предварительный обжиг. Этот подход эффективно устраняет матричные различия между белыми и серыми чугу-



нами; таким образом, появляется возможность элементных определений без стандартизации типа чугуна. Представлены данные и статистическая оценка для демонстрации точности метода GD-OES для каждого из 15 аналитов. Приведена аналитическая погрешность измерения, которая обратно пропорциональна с массовому содержанию аналита в образце. Безотносительно к идентификации аналита медиана относительной погрешности равна 1,14 %, когда содержание аналита находится в диапазоне от 1 до 10 %, и медиана относительной погрешности равна 15,1 %, когда содержание аналита находится в диапазоне от 0,001 до 0,01 %.

**Microsecond pulsed glow discharge optical emission spectrometry - investigation of temporal emission characteristics.** Arne Bengtson, Chenglong Yang, W. W. Harrison. 2000. V. 15. P. 1279-1284.

Высокое напряжение, микросекундный режим, импульсный тлеющий разряд были применены к стандартной лампе Гримма на многоканальном оптическом спектрометре LECO SA-2000. Система спектрометра была оборудована быстродействующей электроникой, для изучения временного отклика эмиссионных линий. Цель исследования состояла в том, чтобы по-возможности улучшить отношения "сигнал/шум" (С/Ш) и снизить пределы обнаружения по сравнению с обычным режимом постоянного тока (dc). Было найдено, что высокий мгновенный мощный импульс сам по себе дает приблизительно двукратное увеличение значения С/Ш. Используя детектирование, разрешенное по времени, достигнуто улучшение в диапазоне  $5 \div 10$ . Для азота было найдено, что фон от утечки воздуха может быть уменьшен в три раза по сравнению с dc методом. Другим интересным наблюдением было то, что практически не проводящие ток материалы, которые не могут быть проанализированы в dc методе, можно анализировать в микросекундном импульсном режиме.

**Direct polymer analysis by radio frequency glow discharge spectrometry.** R. Kenneth Marcus. 2000. V. 15. P. 1271-1277

Из всех матриц, с которыми обычно сталкиваются в области элементного анализа, полимерные материалы представляют собой одну из самых больших проблем при введении образца для количественного анализа. Те химические свойства, которые делают применение полимеров таким привлекательным, значительно ограничивают количество возможных химических методов

их разложения для анализа традиционными спектральными методами, основанными на растворении. К тому же разнообразие физических характеристик в твердом состоянии вносит хаос в методах с твердым пробоотбором, которые основаны на использовании заряженных частиц или фотонных пучках. Также важно, что во многих исследованиях полимеров требуются информация и об элементном, и о молекулярном составе. Источники высокочастотного тлеющего разряда (Rf-GD) имеют некоторые уникальные характеристики, которые делают их привлекательными для выполнения и элементного, и молекулярного анализа состава полимерных материалов. Это верно и для компактных полимеров, и для полимерных пленок. Обсуждены многие из этих характеристик, полезных для решения аналитических проблем, которые возникают во многих методах, даже не относящихся к методам атомной спектроскопии.

**In-depth quantitative analysis of conducting coatings by radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry: influence of the source operation methodology.** Covadonga Perez, Rosario Pereiro, Nerea Bordel, Alfredo Sanz-Medel. 2000. V. 15. P. 1247-1253

Были изучены два режима с использованием высокочастотного (rf) тлеющего разряда (GD) для послойного анализа токопроводящего покрытия на основе Zn, которые основаны на эмиссионной концепции: «метод 1» который использует постоянное давление и подводимую мощность с переменным dc-смещением, и «метод 2», в котором использовались постоянные давление и dc-смещение, но переменная rf мощность. Для сталей с электролитическим ZnNi покрытием, выбранного как модель, наблюдались хорошие качественные профили в обоих режимах. Хорошие коэффициенты корреляции были получены для простой зависимости интенсивности линий элемента от «коэффициента распыления» со стандартными образцами различных матриц. Также преследовалась цель преобразования измеренной интенсивности качественных профилей в элементные концентрации и зависимость достигнутой глубины от времени. Показано, что оба метода давали сходные результаты в количественных измерениях профилей глубины для электролитических ZnNi-покрытий. Также были получены обоими методами количественные профили для электролитического и горячекатанного цинка. Метод 1 обеспечил немного лучшие результаты во всех случаях. Было изучено поведение эмиссии не-



скольких элементов (Zn, Fe, Si, Ni, Al и Pb), измеренного в различных матрицах (сертифицированные стандартные образцы) в зависимости от dc-смещения (метод 1) и мощности разряда (метод 2). Результаты показали, что эмиссия Zn и Fe не зависела от dc-смещения или мощности (при данных условиях). Наоборот, эмиссия, рассчитанная для Si, Ni, Al и Pb, показала существование обратной зависимости от dc-смещения и прямой зависимости от мощности разряда.

**Radio frequency glow discharge optical emission spectrometry (rf-GD- OES) analysis of solid glass samples.** *Alwyn B. Anfone, R. Kenneth Marcus.* 2001. V.16. P.506–513.

Исследованы аналитические характеристики rf-GD-OES для элементного анализа твердых стеклянных образцов. Исследования выполнены для оценки роли главных операционных параметров — мощности разряда и давления, использования внешнего аргона, толщины пробы и нормализация по внутреннему стандарту. Стабилизация плазмы и отклик оптимизированы при мощности 30 Вт и давлении 6 Торр по значениям соответственно относительному среднеквадратичного отклонения фона (СКОФ) и отношения сигнал/шум (С/Ш). Основными целями исследования были улучшения в системе введения аргона, уменьшение минимум на 25 % значений СКО отношения С/Ш различных образцов. Вариации интенсивности аналитического сигнала из-за различий в толщине пробы были количественно исправлены использованием внутреннего стандарта, основанного на относительном отклике эмиссии Ar (I). Пределы обнаружения (ПО) находятся на уровне единиц мг/г, что сопоставимо с некоторыми другими OES методами. С использованием внутреннего стандарта Ar (I) получены линейные калибровочные графики в диапазоне 1–500 ppm.

**Improved quantitative analysis of hard coatings by radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry (rf-GD-OES).** *Richard Payling, Max Aeberhard, Daniel Delfosse.* 2001. V.16. P.50–55.

Представлены количественные профили по глубине для разновидности твердых покрытий на стали. Покрытия включают TiN, TiC, TiCN и Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, полученные в коммерческой печи методом химического нанесения (CVD), и TiAlN, CrN и MoS<sub>2</sub> Ti покрытия, подготовленные в лаборатории покрытий физическим напылением (PVD). Профили были получены с использованием rf-GD-OES и

впервые использовались для коррекции напряжения dc-смещения и коррекции по водороду. Эти поправки включают так называемый термин «обратная относительная эмиссия» и являются простыми функциями от напряжения dc-смещения и сигнала водорода. Эти коррекции подразумевают, что однородные образцы и образцы с покрытиями с различными электрическими характеристиками могут быть объединены в единственной калибровке. Правильный количественный профиль глубины может теперь быть получен даже в присутствии значительных количеств водорода в покрытии.

**Effects of adding hydrogen to an argon glow discharge: overview of relevant processes and some qualitative explanations.** *Annemie Bogaerts, Renaat Gijbels.* 2000. V.15. P.441–449.

Дается краткий обзор различных процессов, которые могут происходить в аргоново-водородной плазме тлеющего разряда. Из простого уравнения баланса оценена степень диссоциации H<sub>2</sub> для типичных GD-MS и GD-OES условий. Далее предсказано влияние молекул H<sub>2</sub> и атомов H на аргоновый тлеющий разряд, то есть снижение плотности ионов аргона (и, возможно, электронов), снижение плотности метастабильных атомов аргона и изменение функции распределения энергии электронов. На основании этих предсказанных эффектов делается попытка объяснения наблюдаемых изменений в аналитических характеристиках.

**The effect of small quantities of hydrogen on a glow discharge in neon. Comparison with the argon case.** *Vasile-Dan Hodoroba, Edward B. M. Steers, Volker Hoffmann, Klaus Wetzig.* 2001. V.16. P.43–49.

Для понимания многочисленных эффектов, вызванных присутствием водорода в аргоновой плазме тлеющего разряда, были проведены эксперименты с использованием неона как газ-носителя. В некоторых случаях эффекты были уменьшены или даже исчезли. При использовании различных образцов, таких как медь, сталь и титан, распыляемых в неоновый тлеющий разряд, присутствие водорода влияет на интенсивность аналитических линий отличным от аргонового разряда способом: зависимый параметр (в этой работе - ток разряда) и коэффициент распыления изменяются меньше, чем в аргоне. Воздействуют также форма кратера и шероховатость, и эти эффекты обсуждены качественно. Вероятно, наиболее важная спектральная осо-



бенность, вызванная водородом в случае разряда в аргоне - эмиссия непрерывного фона. Это не проявляется в разряде неона при подобных условиях разряда, разве что при высоких концентрациях водорода. Это подтверждает предположение, высказанное в предыдущей работе, о том, что эффективный процесс возбуждения метастабильным аргонном (11.55 и 11.72 эВ) - возбуждение Пеннинга молекул водорода, и последующий переход в основное состояние с эмиссией; в неоне обмена энергии не происходит. Было показано, что подобные явления наблюдаются для неона, как и для аргона, когда водород различными способами попадает в тлеющий разряд: как молекулярное загрязнение газа или как примесь в пробе. Эксперименты с масс-спектрометрией тлеющего разряда (GD-MS), выполненные и с аргонном, и с неонном подтверждают результаты, полученные с помощью оптической эмиссионной спектрометрии (OES) и обеспечивают дополнительную информацию.

**Investigations of the effect of hydrogen in an argon glow discharge.** Vasile-Dan Hodoroaba, Volker Hoffmann, Edward B. M. Steers, Klaus Wetzig. 2000. V.15. P.1075-1080.

Представлены доказательства эффектов, вызванных водородом, присутствующим в различных формах в аналитическом источнике тлеющего разряда (GDS) с аргонном, для различных матричных элементов - меди, нержавеющей стали, титана, алюминия и кремния. Когда водород присутствует даже в малых количествах в аргонне, происходит не только значительные изменения в интенсивности линий большинства элементов (аналита и компонентов плазмы), но также и появление новых спектральных особенностей, типа эмиссионных полос новых соединений (гидриды распыляемых элементов пробы) и непрерывного фона в диапазоне ~ 220 - 440 нм. Кроме того, ток разряда (зависимый параметр в экспериментах) уменьшается с увеличением концентрации водорода. Различные способы введения водорода приводят к очень похожим эффектам для тока разряда, интенсивности линии (аналита и газа плазмы) и эмиссионного фона, которые подразумевает подобные изменения в процессах разряда в этих двух случаях. Возбуждение водорода, кажется, изменяет количество метастабильного аргона (11.55 и 11.72 эВ) и, следовательно, другие элементарные процессы в плазме, в которых принимает участие метастабильный аргон, но в различной степени для каждого аналита.

**Emission spectra of copper and argon in an**

**argon glow discharge containing small quantities of hydrogen.** Vasile-Dan Hodoroaba, Volker Hoffmann, Edward B.M.Steers, Klaus Wetzig. 2000. V.15. P.951-958.

Влияние водорода, содержащегося в образце или как-то иначе поступившего в источник тлеющего разряда (GDS) экспериментально исследовано для случая меди посредством введения малых количеств молекулярного водорода (относительное парциальное давление 1 %) к несущему газу аргону. Увеличение введения молекулярного водорода приводит к различным изменениям в интенсивности индивидуальных линий различных компонентов, таких как Cu I, Cu II, а также Ar I и Ar II. Наблюдались некоторые интересные особенности эмиссионного спектра водорода, такие как интенсивность и форма линии, полосы и непрерывного спектра. Также было найдено, что разрешение по глубине становится хуже даже при низких концентрациях водорода.

**Hybrid Monte Carlo-fluid model for a micro-second pulsed glow discharge.** Annemie Bogaerts, Renaat Gijbels. 2000. V.15. P.895-905.

Разработана гибридная модель для микросекундного импульсного аналитического тлеющего разряда. Она состоит из модели Монте-Карло для быстрых электронов, жидкой модели для медленных электронов и ионов аргона, в совокупности с уравнением Пуассона для расчета электрических полей, и модели Монте-Карло для быстрых ионов аргона и атомов в прикатодном темном пространстве (CDS). Типичные результаты этой модели включают электрические характеристики (потенциал, ток, мощность, температура газа), распределение электрического потенциала, профили плотности ионов аргона, и коэффициенты различных механизмов ионизации и рекомбинации. Эти результаты представлены как функция времени в течение и после импульса. Было сделано сравнение с экспериментальными данными для электрических характеристик (для которых экспериментальные данные можно получить), и было достигнуто хорошее соответствие. Это предполагает, что другие расчетные значения, для которых нельзя получить экспериментальные данные, были также правильно предсказаны в модели.

**Similarities and differences between direct current and radio-frequency glow discharges: a mathematical simulation.** Annemie Bogaerts, Renaat Gijbels. 2000. V.15. P.1119-1201.

Разработана всесторонняя трехмерная сеть моделирования и для аргонного тлеющего раз-



ряда постоянного тока (dc), и для высокочастотного режима (rf). Общая модель совмещает модели Монте-Карло, жидкости и модель столкновения-излучения для описания поведения электронов, атомов аргона, ионов аргона, быстрых атомов аргона, атомов аргона на различных энергетических уровнях, распыления атомов меди и соответствующих ионов, как в основном, так и в возбужденном состоянии. Типичные результаты моделирования включают: электрические характеристики тлеющего разряда, плотности потоков и энергий различных компонентов плазмы, информация о столкновениях в плазме, интенсивности оптической эмиссии и коэффициенты распыления. Сравнены результаты для dc и rf разрядов. Было найдено, что для одинаковой приложенной мощности (то есть мощности, эффективно входящей в плазму) и давлении, rf разряд требует более низких напряжений, чем dc разряд, что согласуется с экспериментальными данными. Коэффициенты распыления и интенсивность эмиссии, однако, практически одинаковы в обоих методах, что также согласуется с экспериментом.

#### **Electrical characteristics of a RF-GD-OES cell.**

*Ph. Belenguer, L.C.Pitchford, J.C.Hubinois. 2001. V.16. P.1-3*

Цель этой работы состояла в том, чтобы описать, используя двухмерную гибридную модель жидкость-частица, электрические характеристики разряда RF-GD-OES. Показано, что для ти-

пичных операционных параметров при 13.56 МГц разряд имеет емкостное электрическое поведение и что основной компонент тока во включенном электроде является током смещения. Данные результаты не согласуются с предварительно проведенными расчетами, и причины этого обсуждены.

#### **Modeling of a microsecond pulsed glow discharge: behavior of the argon excited levels and of the sputtered copper atoms and ions.** *Annemie Bogaerts, Renaat Gijbels. 2001. V.16. P.239-249.*

Разработан набор моделей для микросекундного импульсного тлеющего разряда для описания возбужденных уровней аргона, включая метастабильные, а также процесса катодного распыления и поведения распыляемых атомов и ионов меди. Эти модели соединены с гибридной моделью (Монте-Карло – модель жидкости для электронов, ионов и атомов аргона), которая была разработана ранее, для получения полной картины импульсного тлеющего разряда. Типичные результаты существующей модели – плотность атомов и ионов меди, заселенность возбужденных уровней аргона и меди, коэффициент распыления из-за эрозии катода и вклада в этот процесс бомбардировки ионами аргона, атомами и ионами меди, коэффициенты различных процессов столкновений в плазме, а также интенсивность эмиссии. Результаты представлены как функция расстояния от катода и как функция времени в течение и после пульса.